






Process for the purification of epoxides.

Patent number: EP0004019
Publication date: 1979-09-19
Inventor: WIRTHWEIN ROLF DR; HOFEN WILLI; SEIFERT HERMANN DR;
WALDMANN HELMUT DR
Applicant: DEGUSSA (DE); BAYER AG (DE)
Classification:
- international: C07D301/32; C07D303/04
- european: C07D301/32; C07D303/04
Application number: EP19790100573 19790226
Priority number(s): DE19782810662 19780311

Also published as:

 US4369096 (A1)
 JP54128506 (A)
 EP0004019 (A3)
 DE2810662 (A1)
 EP0004019 (B1)

Cited documents:

 DE2047292
 US3149131
 US3597452
 DE681866
 JP44009650B

Abstract not available for EP0004019

Abstract of correspondent: **US4369096**

A process has been developed for the purification of epoxides containing carbonyl compounds as impurities wherein the carbonyl compound content is up to 2% by weight of epoxide. Purification is effected by treatment with compounds containing at least one NH₂ group.

④
EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑤ Anmeldenummer: 79100573.9

⑥ Int. Cl.²: C 07 D 301/32
C 07 D 303/04

⑦ Anmeldetag: 28.02.79

⑧ Priorität: 11.03.78 DE 2810862

⑨ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.09.79 Patentblatt 79/19

⑩ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑪ Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑫ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑬ Anmelder: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt
vormals Roessler
Postfach 2844
D-6000 Frankfurt/M(DE)

⑭ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑮ Erfinder: Seifert, Hermann, Dr.
Ruwegasse 4
D-5000 Köln 80(DE)

⑯ Erfinder: Waldmann, Helmut, Dr.
Carl-Rumpff-Strasse 59
D-508 Leverkusen(DE)

⑰ Erfinder: Wirthwein, Rolf, Dr.
Fuerstenbergstrasse 4
D-6450 Hanau 9(DE)

⑱ Erfinder: Hofen, Willi
Suedring 54
D-6451 Rodenbach(DE)

⑲ Verfahren zur Reinigung von Epoxiden.

⑳ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Epoxiden oder Epoxiden enthaltenden Gemischen, die bis zu 2 Gew.-% einer 1 bis 5 Kohlenstoffatome enthaltenden Carbonylverbindungen enthält, dadurch daß man das Epoxid in den mittleren Bereich einer Destillationseinheit einleitet, oberhalb des Zulaufs des Epoxid enthaltenden Produktstroms eine Verbindung, die ein oder mehrere unsubstituierte NH₂-Gruppen aufweist, einleitet und oberhalb der Einleitungsstelle dieser mindestens eine NH₂-Gruppe enthaltenden Verbindung in die Destillationskolonne das gereinigte Epoxid als Kopfprodukt oder als Seitenstrom abzieht.

EP 0 004 019 A2

-1-

FAYER AKTIENGESELLSCHAFT

Leverkusen-BayerwerkDEUTSCHE GOLD- UND SILBER-
SCHEIDEANSTALT vormals Roessler
Frankfurt /Main

Dz/Gal/Bä

10. März 1970

Verfahren zur Reinigung von Epoxiden

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Reinigung von Epoxiden oder Epoxide enthaltenden Gemischen. Insbesondere ist die Entfernung von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen aus Epoxiden oder aus Gemischen, in denen
- 5 Epoxide vorliegen, Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Epoxide, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styrol-oxid, Epichlorhydrin oder Glycid sind wichtige Zwischenprodukte, die eine breite Anwendung auf dem Gebiet der Kunststoffe, z.B. bei Polyurethanen oder auf dem Klebstoffsektor finden.
- 10 Mengenmäßig sind die Epoxide der niederen Olefine, beispielsweise Äthylen- und Propylenoxid, die bei weitem wichtigsten monomeren Verbindungen dieser Art. An die Reinheit dieser Epoxide werden im Hinblick auf die Qualität der Endprodukte sehr hohe Anforderungen gestellt. Insbesondere Verbindungen,
- 15 die Carbonylgruppen enthalten, z.B. die jeweils 1 bis 5 C-Atome enthaltenden Aldehyde, Ketone und Ester, dürfen nur in ganz geringen Konzentrationen in Epoxiden vorhanden sein. So ist es beispielsweise notwendig, die Konzentration an Acetaldehyd im Propylenoxid auf unter 50 ppm zu halten, da bei höheren

- 2 -

Acetaldehydgehalten beispielsweise bei der Herstellung von Polyäthern aus den Epoxiden gefärbte Produkte entstehen. Im folgenden wird im wesentlichen am Beispiel des Propylenoxids aufgeführt, wie zahlreich, entsprechend diesen hohen Anforderungen an die Reinheit des Produktes, die Vorschläge sind, die gemacht wurden, um die genannten Verbindungen zu entfernen.

- Alle bisher bekannten Herstellungsverfahren für niedermolekulare Epoxide basieren auf der Oxidation des entsprechenden Olefins.
- 10 Als Oxidationsmittel werden dabei Chlor in Verbindung mit Alkali, molekularer Sauerstoff, organische Hydroperoxide oder Percarbonsäuren verwendet. Auch elektrochemische Verfahren sind bekannt geworden. Bei all diesen Verfahren entstehen mehr oder weniger große Mengen an Nebenprodukten, die Sauerstoff in
- 15 Form von Carbonylgruppen enthalten. Im Falle der Herstellung von Propylenoxid werden z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Propionaldehyd und Ester niedermolekularer Carbonsäuren, beispielsweise Methylformiat, als Nebenprodukte beobachtet. Diese störenden Nebenprodukte entstehen nicht nur durch den
- 20 oxidativen Abbau des Propylens, sondern können auch aus Propylenoxid während der Reaktion oder bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische gebildet werden. Zur Entfernung der Carbonylgruppen enthaltenden Nebenprodukte aus dem Propylenoxid sind bereits eine Reihe von Reinigungsverfahren vorgeschlagen worden, die entweder auf einer physikalisch-chemischen
- 25 Trennoperation oder auf einer chemischen Umsetzung beruhen.

- Als physikalisch-chemische Trennoperation wendet man zur Reinigung von Epoxiden die Destillation an. Dabei erbringen
- 30 meist jedoch nur die Extraktivdestillationsverfahren hinreichend befriedigende Ergebnisse, d.h. Verfahren, bei denen unter Zuhilfenahme eines zusätzlichen Lösungsmittels im Gegenstrom gearbeitet wird.

- 3 -

Für die Abtrennung von Methylformiat aus Propylenoxid wird beispielsweise gemäß der DT-PS 1 224 293 vorgeschlagen, eine Extraktivdestillation mit Kohlenwasserstoffen durchzuführen. Kohlenwasserstoffe, wie Olefine, Aromaten und deren Mischungen, werden in der US-PS 3 337 425 als geeignete Extraktionsmittel beschrieben, um Sauerstoff enthaltende Verunreinigungen, die innerhalb eines Bereiches von plus oder minus 5°C vom Siedepunkt des Epoxids siedend, aus diesem durch extraktive Destillation abzutrennen. Als aus Propylenoxid abzutrennende Verbindungen werden Methylformiat und Acetaldehyd genannt.

Eine wäßrige, alkalische Lösung wird als Extraktionsmittel in der US-PS 2 622 060 empfohlen, um mittels einer Extraktivdestillation Verunreinigungen, wie Acetaldehyd und Methylformiat, aus Propylenoxid entfernen zu können. Diese Arbeitsweise in Gegenwart von wäßrigem Alkali verursacht hohe Verluste an Epoxid, da Epoxide in Gegenwart von wäßrigem Alkali bekanntermaßen zu Glykolen verseifen. Darüberhinaus ist die Abtrennung von Wasser aus Propylenoxid nur mit sehr großem Destillationsaufwand möglich (s. DT-OS 2 015 602). Alle Extraktiv-Destillations-Verfahren zur Abtrennung von Carbonylverbindungen aus Propylenoxid sind, abgesehen von den Nachteilen, die durch die Verluste an Epoxid entstehen können, aufwendig, da zumindest eine weitere Destillationseinheit erforderlich ist, um das Extraktionsmittel zu reinigen und möglichst verlustfrei im Kreis führen zu können. Ein weiterer, nicht unerheblicher Nachteil ist darin zu sehen, daß das verwendete Extraktionsmittel des Olefinoxids verunreinigt.

Die einfache destillative Abtrennung der erwähnten Carbonylgruppen enthaltenden Verunreinigungen aus Propylenoxid ist nicht mit hinreichend befriedigendem Ergebnis möglich, obwohl die beträchtlichen Unterschiede der Siedepunkte dieser Verbindungen dies eigentlich hätten erwarten lassen müssen.

- 4 -

Die beobachteten Schwierigkeiten hängen teilweise mit der Ausbildung von in der Nähe des Propylenoxids siedenden azeotropen Gemischen zusammen. Als besonders schwierig ist die Abtrennung der niederen Aldehyde anzusehen. In der DT-OS 2 454 115 (S. 2, 3. Absatz) heißt es hierzu, daß die Abtrennung von Aldehyden - die im allgemeinen in Mengen von bis zu etwa 2 Gew.-% zugegen sind - ein Problem darstellt, da ein für technische Zwecke befriedigendes Propylenoxid weniger als etwa 100 ppm und vorzugsweise weniger als etwa 20 ppm Aldehyde, ausgedrückt als Propionaldehyd, enthalten soll.

Bezüglich der Propylenoxid-Verluste, die bei der einfachen destillativen Trennung von Acetaldehyd und Propylenoxid - also ohne Anwendung eines Extraktionsmittels - auftreten, wird in der DT-OS 2 454 115 (Seite 3, 2. Absatz) erwähnt, daß etwa 30 % des Propylenoxids in dem Acetaldehyd enthaltenden Destillat verloren gehen, das im Rahmen der Propylenoxidgewinnung erhalten wird.

In der DT-OS 2 454 115 wird vorgeschlagen, um diese Verluste zu verringern, die Abtrennung der Aldehyde Acetaldehyd und Propionaldehyd getrennt in zwei Destillationseinheiten vorzunehmen, wobei zunächst Acetaldehyd als Destillat erhalten wird. Neben dem großen Aufwand, hervorgerufen durch die Verwendung von Kolonnen mit 90 bzw. 62 Böden und hohen Rücklaufverhältnissen, ist in der zweimaligen Temperaturbelastung, der das Propylenoxid in Gegenwart nicht unerheblicher Mengen Wasser ausgesetzt ist, ein weiterer bedeutender Nachteil zu sehen.

-5-

Andere bisher bekanntgewordene Verfahren zur Entfernung von Carbonylgruppen enthaltenden Verunreinigungen aus Epoxiden setzen chemische Hilfsmittel ein, um durch Bindung von Carbonylverbindungen die Epoxide zu reinigen. Sie haben jedoch so erhebliche Nachteile, daß eine Anwendung für technische Verfahren durchweg ausscheidet.

In der US-PS 3 816 478 wird vorgeschlagen, Formaldehyd, Acetaldehyd oder Propionaldehyd durch Behandlung mit festem Natriumbisulfit aus dem Propylenoxid zu entfernen. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird das Natriumbisulfit in einem Festbett angeordnet und das verunreinigte Propylenoxid über dieses Bett geleitet, wobei sich aus dem Sulfit und den Aldehyden Additionsverbindungen ausbilden. Das zur Reinigung gelangende organische Einsatzprodukt muß etwa 2 Gew.-% Wasser enthalten. Nachteile des Verfahrens sind vor allem in der als Nebenreaktion in erheblichem Maße ablaufenden Umwandlungen des Epoxids zu sehen. Daneben wird das zu reinigende Epoxid mit Schwefeldioxid verunreinigt. Wenn die Oberfläche des Bisulfitgranulats mit der Aldehyd-Additions-Verbindung belegt ist, muß das Festbett durch Spülen mit einem inerten, organischen Lösungsmittel gereinigt und danach bei höherer Temperatur mit Luft oder Stickstoff behandelt werden. Diese beiden Verfahrensschritte belasten, abgesehen von der bei kontinuierlicher Arbeitsweise vorliegenden Notwendigkeit einen zweiten Wasserturm zu errichten, das Verfahren erheblich und lassen dessen Durchführung wenig vorteilhaft erscheinen.

Ein weiteres Verfahren zur Entfernung von Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen aus Propylenoxid wird in der GB-PS 1 035 866 vorgeschlagen. Die chemische Veränderung der Verunreinigungen wird mittels Natriumborhydrid vorgenommen. Dieses besitzt den Vorteil, selektiv mit den Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen zu reagieren, hat jedoch auch

- 6 -

schwerwiegende Nachteile. So werden bei der Umsetzung von Natriumborhydrid mit Aldehyden, Ketonen und Estern borhaltige organische Verbindungen gebildet, die weitgehend unlöslich sind und bei der technischen Durchführung des Verfahrens aufwendige Filtereinrichtungen notwendig machen. Natriumborhydrid selbst ist wiederum in geringem Maße im Propylenoxid löslich, was zu Belägen und Verstopfungen in Rohren und Wärmeaustauschern bei der nachfolgenden Destillation führt.

10 Eine weitere Methode zur Reinigung von Propylenoxid mit chemischen Mitteln ist in der jap.-AS 9650/69 (Chemical Abstracts 71, 81128 p (1969)) beschrieben. Zur Entfernung von Propionaldehyd aus Propylenoxid wird die Verwendung von wäßrigen Lösungen von Hydrazin vorgeschlagen. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Reaktionszeiten von zwanzig Stunden bei 15 Raumtemperatur notwendig sind, um die Umsetzung des Propionaldehyds quantitativ zu gestalten. Reaktionszeiten dieser Größenordnung sind technisch nur mit erheblichem Aufwand zu realisieren, da bei diesen Verweilzeiten sehr große Reaktorvolumina zur Verfügung stehen müssen. Daneben treten 20 als Folge dieser langen Reaktionszeiten auch Verluste an Propylenoxid auf, die hervorgerufen werden durch die ebenfalls erfolgende, nunmehr nicht unerhebliche Nebenreaktion des Propylenoxids mit dem Hydrazin oder mit dem Wasser der Hydrazinlösung. Ein 25 weiterer Nachteil des Verfahrens gemäß dieser jap.-AS 9650/69 ist in der Tatsache zu sehen, daß bei Anwendung dieses Verfahrens auf die Entfernung von Acetaldehyd aus Propylenoxid Produkte entstehen, die nur eine sehr geringe Löslichkeit in dem zu reinigenden Epoxid besitzen, so daß bei der technischen Durchführung aufwendige Vorkehrungen getroffen werden müssen, 30 damit keine Ablagerungen und Verstopfungen, bedingt durch diese unlöslichen Produkte, in Verdampfern, Apparaten und Rohrleitungen auftreten.

- 7 -

Das Verfahren gemäß der jap.-AS 9650/69 ist also mit den oben geschilderten Nachteilen und Einschränkungen nur für die Entfernung von Propionaldehyd geeignet. Ist beispielsweise aus einem Propylenoxid enthaltenden Gemisch Acetaldehyd als
5 einzige im Gemisch vorliegende Carbonylverbindung zu entfernen, so wird es zur Umgehung der durch das Auftreten von unlöslichen Produkten bedingten Schwierigkeiten notwendig, dem Gemisch zusätzlich zum bereits vorhandenen Acetaldehyd auch noch Propionaldehyd - gleichsam als Lösungsvermittler -
10 zuzusetzen. Der Zusatz von Propionaldehyd bedeutet aber gleichzeitig auch einen höheren Verbrauch an wäßriger Hydrazinlösung.

Allen dieser Verfahren, die zur Entfernung von Carbonylgruppen enthaltenden Verunreinigungen aus Epoxiden eine chemische Reaktion benutzen, ist der Nachteil gemeinsam, daß das
15 benötigte, im Überschuß eingesetzte Reagenz ebenso wie die aus dem Reagenz und den Carbonylgruppen enthaltenden Verbindungen entstehenden Reaktionsprodukte zusätzliche Verunreinigungen darstellen. Neben dem zwangweise notwendigen Reaktionsschritt ist somit eine nachfolgende Destillativtrennung des Reaktions-
20 gemisches unumgänglich. Diese Destillation wird meist noch durch die Bildung kompliziert zusammengesetzter, mit dem Epoxid azeotrop siedender Gemische erschwert, wenn nicht gar unmöglich gemacht.

Zusammenfassend ist also über die bisher bekanntgewordenen
25 Verfahren zur Reinigung von Epoxiden, insbesondere von Propylenoxid, von Carbonylverbindungen festzustellen, daß keines dieser Verfahren eine zufriedenstellende Lösung dieses Problems bietet.

- 8 -

Demgegenüber wurde nun ein technisch einfaches und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Reinigung von Epoxiden gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Epoxid oder ein Epoxid enthaltendes Gemisch, das bezogen auf das Epoxid, 5 bis zu 2 Gew.-% 1 bis 5 C-Atome enthaltende Carbonylverbindungen enthält, in den mittleren Bereich einer Destillationseinheit einleitet, oberhalb des Zulaufs des Epoxid enthaltenden Produktstroms eine Verbindung, die eine oder mehrere unsubstituierte NH_2 -Gruppen aufweist, einleitet und oberhalb der 10 Einleitungsstelle dieser mindestens eine NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung in die Destillationskolonne das gereinigte Epoxid als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom abzieht.

Man kann dieses Verfahren beispielsweise durchführen, indem man eine Destillationseinheit verwendet, die einen Abtriebsteil mit 1 bis 50 theoretischen Trennstufen, einen Aufkonzentrierteil mit 1 bis 70 theoretischen Trennstufen, eine Verdampfereinheit und eine Kondensationseinrichtung enthält, wobei man zwischen dem Abtriebsteil und dem Aufkonzentrierteil 15 das Epoxid oder das Epoxid enthaltende Gemisch und 1 bis 20 theoretische Trennstufen oberhalb davon die Verbindung mit der unsubstituierten NH_2 -Gruppe einleitet und 1 bis 50 theoretische Trennstufen oberhalb der Eingabestelle der die unsubstituierte Aminogruppe enthaltenden Verbindung das gereinigte Epoxid als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom abzieht. Das erfindungs- 25 gemäße Verfahren kann vorteilhafterweise so durchgeführt werden, daß man beispielsweise Äthylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Epoxibutan, 2,3-Epoxibutan, Vinyloxiran oder Styroloxid oder ein Gemisch, das eines dieser Epoxide enthält, wobei das Epoxid oder das Epoxid enthaltende Gemisch, bezogen auf das Epoxid, 30 bis zu 2 Gew.-% 1 bis 5 C-Atome enthaltende Carbonylverbindungen enthält, einer Destillationseinheit zuführt, die aus einem Abtriebsteil mit 1 bis 20 theoretischen Trennstufen, einem Aufkonzentrierteil, einer Verdampfereinheit und einer Kondensationsvorrichtung besteht, wobei man 1 bis 10 theoretische

Stufen oberhalb des Zulaufs des Epoxids oder des Epoxid enthaltenden Gemisches die Verbindung mit der unsubstituierten NH_2 -Gruppe einleitet und bei einem Kopfdruck von 0,01 bis 2,5 bar und einem Verhältnis von Rücklauf auf die Kolonne zu am Kopf entnommenem Destillat von 0,1 bis 10 : 1 das gereinigte Epoxid 5 bis 40 theoretische Stufen oberhalb des Zulaufs der die NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom abzieht.

Als Destillationseinheit, die für das erfindungsgemäße Verfahren Verwendung finden kann, kommen übliche Kolonnen, wie Bodenkolonnen oder Füllkörperkolonnen, infrage. Ebenso geeignet sind Kolonnen, die mit Packungen aus Draht- oder Glasfasergewebe oder mit keramischen Packungen ausgerüstet sind. Vorteilhafterweise wird der zwischen den beiden Zulaufstellen befindliche Teil der Kolonne als Bodenkolonne gestaltet.

Als Verdampfer können die bekannten Konstruktionen, wie Dünnschicht-, Fallstrom-, Umlauf- oder Kletterverdampfer eingesetzt werden. Umlaufverdampfer sind im allgemeinen gut geeignet.

Als Materialien für den gesamten Destillationsturm, den Verdampfer und den Kondensator können die im Chemieanlagenbau üblicherweise hierfür verwendeten Werkstoffe eingesetzt werden, z.B. Stahl, Glas, Edelstähle und emaillierte Stähle.

Die Epoxide, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in vorteilhafter Weise gereinigt werden können, sind Mono- und Polyepoxide mit 2 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere die Mono- und Diepoxide der niederen Olefine, z.B. von Olefinen mit 2-6 C-Atomen, wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid (1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan), Iso-butylenoxid, Vinyloxiran (Butadienmono-

- 10 -

- epoxid) oder Epoxide von durch Chlor, Aryl und Hydroxyl substituierten Olefinen, wie Epichlorhydrin, Glycid, 1,2-Dichlor-3,4-epoxibutan, 1,4-Dichlor-2,3-epoxibutan, Styroloxid oder 1,2-Diphenyläthylenoxid. Besonders vorteilhaft lässt
- 5 sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Reinigung von Äthylen- und Propylenoxid, sowie von 1,2-Epoxibutan und 2,3-Epoxibutan einsetzen. In ganz besonders vorteilhafter Weise lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren für die Reinigung von Propylenoxid einsetzen.
- 10 Der in die Destillationseinheit eingeführte, das Epoxid enthaltende Strom kann überwiegend aus Epoxid bestehen oder eine Lösung des Epoxids sein, wobei, bezogen auf das Epoxid, bis zu 2 Gew.-% Carbonylverbindungen vorhanden sein können. Sofern das eingesetzte Epoxid in Form einer Lösung
- 15 eingesetzt wird, kommen Produktströme infrage, die bei der Herstellung von Epoxiden nach technischen Verfahren bei der Auftrennung der Reaktionsgemische anfallen. Als Lösungsmittel für das eingesetzte Epoxid kommen also vorzugsweise solche infrage, die bei den Herstellungsverfahren für die Epoxide
- 20 Verwendung finden. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise Äthylbenzol, Methylphenylcarbinol, Benzol, Toluol, Essigsäure, tert.-Butylalkohol, Wasser und Dichlorpropan, sowie Gemische dieser Verbindungen. Die das Epoxid verdünnende Menge an Lösungsmittel kann in weiten
- 25 Grenzen schwanken, beispielsweise von 10 bis 90 Gew.-%, und ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von besonderer Bedeutung.

- Die Carbonylgruppen enthaltenden Verunreinigungen, die üblicherweise die Gewinnung der Epoxide in reiner Form erschweren und mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beseitigt
- 30 werden können, sind beispielsweise Aldehyde, Ketone und Ester, die jeweils 1 bis 5 C-Atome im Molekül enthalten,

- wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Aceton, Acrolein, Diacetyl, Methyläthylketon, Hydroxyaceton, Butyraldehyd, Crotonaldehyd, Methylformiat, Essigsäuremethylester, Essigsäureisopropylester und Propionsäureäthylester. Im allgemeinen
- 5 sieden diese Verbindungen unterhalb des zur Reinigung gelangenden Epoxids. Aber auch Carbonylverbindungen, die einen höheren Siedepunkt als das Epoxid besitzen, aber mit dem Epoxid und gegebenenfalls Wasser ein tiefer als das Epoxid siedendes oder in der Nähe des Siedepunkts des Epoxids
- 10 siedendes Azeotrop bilden, können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgreich abgetrennt werden, ebenso wie Carbonylverbindungen, die niedriger als das Epoxid siedend und ein unterhalb des Siedepunkts des Epoxids liegendes, teilweise erhebliche Mengen an Epoxid enthaltendes Azeotrop bilden. Ein besonderer
- 15 Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Epoxide von Gemischen, in denen Aldehyde, Ketone und Ester niedriger Carbonsäuren in unterschiedlicher Konzentration mit sehr verschiedener chemischer Struktur gleichzeitig vorliegen, in einfacher Weise abgetrennt werden können.
- 20 So ist es beispielsweise ohne Schwierigkeiten möglich, Formaldehyd, Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Aceton und Methylformiat in einem Destillationsschritt von Propylenoxid zu trennen, ohne das dabei nachweisliche Verluste an Propylenoxid auftreten.
- 25 In das erfindungsgemäße Verfahren wird die Verbindung, die eine oder mehrere unsubstituierte NH_2 -Gruppen im Molekül enthält, an der angegebenen Stelle in die Destillationseinheit eingespeist. Dafür kommt praktisch jede chemische Verbindung in Betracht, die in ihrem Molekül mindestens eine NH_2 -Gruppe enthält.
- 30 Als Verbindungen dieser Art, die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind, kommen beispielsweise im einzelnen in Frage:

- Monoamine der allgemeinen Formel $R-NH_2$, wobei R ein substituierter oder unsubstituierter geradkettig oder verzweigt vorliegender aliphatischer oder ein aromatischer Rest ist, wie beispielsweise Äthylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, 5 Isobutylamin, Äthanolamin oder Anilin, Toluidin, o-Nitroanilin und α - oder β -Naphthylamin. Weiterhin können für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden: Diamine, bei denen sich zwischen den beiden NH_2 -Gruppen im Molekül Alkylreste mit z.B. zwei oder drei C-Atomen oder ein Phenylrest befinden, wie 10 beispielsweise Äthylendiamin, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan oder o-Phenylendiamin; aber auch Aminale, Säureamide von Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren wie beispielsweise Acetamid, Propionsäureamid, Isobutyramid, Benzolsulfonamid, p-Toluolsulfonamid, das Amid des Monomethylesters der Methylphosphonsäure oder Amide der Kohlensäure wie Harnstoff oder 15 N-Alkyl- oder N,N-Dialkylharnstoff; ebenso sind geeignet Aminocarbonsäuren wie Glycin, Alanin, Norvalin, Methionin, Valin und Lysin sowie Anthranilsäure oder die Nitrile von α -Aminocarbonsäuren wie beispielsweise α -Amino-propionitril.
- 20 Neben Aminen und Amiden sind für das erfindungsgemäße Verfahren auch Cyanamid oder Hydroxylamin sowie Hydrazin und Hydrazinderivate, die eine unsubstituierte NH_2 -Gruppe enthalten, geeignet. Beispielsweise seien genannt Hydrazin, Hydrazinmonohydrat, Monoalkylhydrazine, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Isopropylhydrazin, Arylhydrazine, wie Phenylhydrazin und 25 2,4-Dinitrophenylhydrazin, Dialkylhydrazine, wie N,N-Dimethylhydrazin und Hydrazide, wie Semicarbazid, Acethydrazid, Benzoessäurehydrazid, Isobuttersäurehydrazid und Hydrazide von Thiocarbonsäuren.
- 30 Neben den Verbindungen mit den freien NH_2 -Gruppen im Molekül können auch die entsprechenden Salze von Mineral- und Carbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise die Ammoniumsalze

der aufgeführten NH_2 -Gruppen enthaltenden Verbindungen, die sich von Salzsäure, Schwefel- und Essigsäure ableiten. Als Beispiele seien genannt tert.-Butylaminhydrochlorid, das Hydrosulfat von 1,2-Diaminoäthan oder auch Hydraziniumsalze wie Hydrazinsulfat.

Als besonders geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren sind n-Alkylamine mit 2 bis 5 C-Atomen, Amide und Hydrazide von Carbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen sowie Hydroxylaminhydrochlorid zu nennen.

- 10 Ganz besonders geeignet sind 1,2-Diaminoalkane mit 2 bis 5 C-Atomen, Anilin, Phenylhydrazin, N,N-Dimethylhydrazin und Hydrazinhydrat.

Bei Normalbedingungen feste NH_2 -Gruppen enthaltende Verbindungen führt man der Destillationskolonne vorteilhafterweise gelöst in einem inerten Lösungsmittel zu. Flüssige Mono- oder Diamine, Amide oder Derivate des Hydrazins werden im allgemeinen unverdünnt in die Kolonne eingegeben.

- Als Lösungsmittel, die für die als Feststoffe vorliegenden Verbindungen mit NH_2 -Gruppen verwendet werden können, sind höhersiedende Ester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Äther, Wasser und Phosphor enthaltende Verbindungen geeignet. Besonders geeignet sind Benzol, Toluol, Äthylbenzol und Xylol. Ganz besonders vorteilhaft ist es, Dioxan oder andere cyclische Äther, oder Phosphorsäureester, wie Tri-
25 butylphosphat, zu verwenden. Im allgemeinen wird man bei der Festlegung des Systems Zu-reinigendes-Epoxid/ NH_2 -Gruppe enthaltende Verbindung/Lösungsmittel neben den Lösungseigenschaften für die Verbindung, die die Aminogruppe enthält, auch die Unterschiede der Siedepunkte von Epoxid und Lösungsmittel berücksichtigen. Für das erfindungsgemäße Verfahren
30

ist es günstig, ein Lösungsmittel zu wählen, das mindestens 20°C höher siedet als das Epoxid. Lösungsmittel, die mindestens 50°C höher siedet als das Epoxid, eignen sich im allgemeinen gut. Vorteilhafterweise wählt man ein Lösungsmittel, das zwischen 60 und 110°C höher als das Epoxid siedet.

Die Konzentration an der die NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung in der zum Einsatz in die Destillationskolonne gelangenden Lösung kann in weiten Grenzen, je nach Art des Lösungsmittels, variiert werden. Gehalte von 0,1 bis 90 Gew.-% eignen sich im allgemeinen gut. Vorteilhafterweise betragen diese Konzentrationen 20 bis 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%.

Die Menge an der die Aminogruppe enthaltenden Verbindung, die für das Verfahren gemäß der Erfindung im allgemeinen zur Anwendung gelangt, ist von dem Gehalt an Carbonylverbindungen in dem zu reinigenden Epoxid abhängig. Sie kann jedoch in weiten Grenzen schwanken. Ein Molverhältnis von der die NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung zu Carbonylverbindungen von 0,5 : 1 ist in den meisten Fällen bereits ausreichend. Vorteilhafterweise wählt man einen Bereich dieses Molquotienten von 1 bis 5 : 1. Ganz besonders vorteilhaft ist es, ein Molverhältnis von der die NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung zu Carbonylverbindungen von 1 bis 3 : 1 einzustellen.

Neben Mono- und Diaminen, Säureamiden oder Hydrazin und Hydrazinderivaten können für das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen auch andere Verbindungen verwendet werden, die mit Carbonylverbindungen zu reagieren in der Lage sind, wie beispielsweise sogenannte CH-acide Verbindungen: Nitromethan, Dimedon, Malonsäuredialkylester und Acetylaceton.

- Der Druck in der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Destillationseinheit kann beispielsweise 0,01 bis 2,5 bar betragen. Der Druck wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß das im oberen Teil der Kolonne anfallende gereinigte
- 5 Epoxid mit Kühlwasser von beispielsweise 25°C kondensiert werden kann. Durch die Wahl des Druckes in der Kolonne sind auch die Druckverhältnisse in dem Teil der Destillations-
- 10 Einheit festgelegt, der sich zwischen den Zulaufstellen von Epoxid und Aminoverbindungen bzw. der Lösung von der die NH₂-Gruppe enthaltenden Verbindungen befindet. Gleichzeitig sind damit aber auch, da der Siedepunkt des
- Epoxids bei vorgegebenem Druck festliegt, die in diesem Kolonnenteil vorliegenden Temperaturen in etwa bestimmt. Je nach dem, welches Epoxid gereinigt werden soll, d.h.
- 15 welche Temperatur am Kopf der Kolonne sich bei 1 bar einstellen würde, wählt man nun den Druck der Kolonne so, daß sich in dem Kolonnenstück, das durch die Zulaufstellen von Epoxid und Aminoverbindung bzw. der Lösung der die NH₂-Gruppe
- 20 enthaltenden Verbindung begrenzt ist und das bevorzugt 1 bis 10 theoretische Trennstufen umfaßt, Temperaturen zwischen 10 und 150°C, vorzugsweise 20 bis 100°C, ganz besonders bevorzugt 30 bis 80°C, einstellen. Umfaßt der durch die Zulaufstellen begrenzte Teil der Kolonne mehr als eine theoretische Trennstufe, beispielsweise 5 Stufen, so wird sich im allgemeinen
- 25 eine Temperaturdifferenz zwischen der untersten und der obersten Stufe einstellen. Die hierbei in diesem Teil der Kolonne festgestellten Extremtemperaturen, also die Höchst- und die Tiefsttemperatur, sollen in den oben angegebenen Temperaturbereichen liegen.
- 30 Das Rücklaufverhältnis, unter dem die Destillationseinheit des erfindungsgemäßen Verfahrens betrieben wird, kann beispielsweise 0,1 bis 10 : 1 betragen, wobei unter diesem

Verhältnis das Mengenverhältnis von Rücklauf auf die Kolonne zu am Kopf entnommenem Destillat zu verstehen ist.

Das angegebene Rücklaufverhältnis kann über- oder unterschritten werden. Man kann beispielsweise auch bei wesentlich höheren Rücklaufverhältnissen arbeiten.

Das als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene gereinigte Epoxid enthält weniger als 100 ppm Carbonylverbindungen, gerechnet als Acetaldehyd. Vorzugsweise ist dieser Gehalt weniger als 50 ppm, besonders bevorzugt weniger als 20 ppm.

Neben der Gewinnung von gereinigtem Epoxid ist es auch möglich, sofern das in die Destillationseinheit eingespeiste Epoxid in Form eines Gemisches vorliegt, die als Lösungsmittel fungierende Verbindung ganz oder teilweise zusammen mit dem Epoxid als Kopfprodukt zu isolieren. Auch in diesem Fall weisen die dann erhaltenen Gemische aus gereinigtem Epoxid und Lösungsmittel die vorgenannten Spezifikationen auf.

Eine bevorzugte Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden beispielhaft für die Reinigung von Propylenoxid beschrieben (siehe hierzu auch Fig. 1).

Man verwendet eine Destillationseinheit (1), deren Abtriebsteil (2), d.h. der unterhalb (4) befindliche Kolonnenabschnitt, 5 bis 8 theoretische Trennstufen umfaßt. Die Beheizung der Kolonne erfolgt mit einem Umlaufverdampfer (3). Der zwischen dem Einlauf einer Propylenoxid enthaltenden Lösung in Äthylbenzol (4) und dem Zulauf der n-Butylamin enthaltenden Lösung (5) liegende Kolonnenteil (6) umfaßt 3 bis 6 theoretische Trennstufen, die durch etwa 5 bis 8 praktische, als Glocken-

- 17 -

- böden ausgebildete Stufen verwirklicht werden. Der oberhalb der Zulaufstelle (5) der n-Butylaminlösung befindliche Teil der Destillationseinheit (7) besteht aus 15 bis 20 theoretischen Trennstufen und ist als Füllkörperschuß mit Glasraschigringen ausgebildet. Das über Kopf gehende Propylenoxid wird in den Wärmeaustauscher (8) kondensiert. Der Rücklauf auf die Kolonne erfolgt über Leitung (9). Die Destillationseinheit (1) wird mit einer 10 bis 25 Gew.-% Propylenoxid enthaltenden Lösung in Äthylbenzol durch Leitung (4) beschickt. Neben Propylenoxid und Äthylbenzol sind in diesem Einsatzstrom (4) noch 0,5 bis 1,5 Gew.-% Acetaldehyd, 0,1 bis 0,8 Gew.-% Propionaldehyd, 0,05 bis 0,25 Gew.-% Methylformiat, 0,01 bis 0,2 Gew.-% Acrolein, etwa 1 Gew.-% Wasser und Spuren von Aceton enthalten. Über Leitung (5) wird der Kolonne eine Lösung zugeführt, die 40 bis 50 Gew.-% n-Butylamin und 20 bis 30 Gew.-% Wasser in Methanphosphorsäuredimethylester enthält. Das Molverhältnis von n-Butylamin zu Carbonylverbindungen beträgt 1,1 bis 2,5:1. Die Destillationseinheit wird bei einem Druck von 1,0 bis 1,5 bar betrieben. Das Rücklaufverhältnis liegt bei 5 bis 8:1. In dem mit (6) bezeichneten Teil der Kolonne beträgt die Temperatur 50 bis 70°C. Am Kopf der Kolonne fällt gereinigtes Propylenoxid an, das nach Kondensation über Leitung (10) ausgetragen wird. Dieses Produkt enthält weniger als 50 ppm Carbonylverbindungen. Der Wassergehalt liegt unter 100 ppm. Stickstoff enthaltende Verbindungen sind nicht nachweisbar.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Hohe Reinheit des gewonnenen Epoxids;
- 2) Geringer technischer Aufwand durch einfache Verfahrensmaßnahmen, die man als neuartige Gegenstrom-Reaktivdestillation bezeichnen kann;
- 3) Vernachlässigbarer Verlust an Epoxid;

-18-

- 4) Entfernung sämtlicher störender Carbonylverbindungen in einer Destillationskolonne bei gleichzeitig bestehender Möglichkeit, das Epoxid in der selben Kolonne von einem Lösungsmittel abzutrennen;
- 5 5) Anwendbarkeit des Verfahrens auch für Fälle, wo eine Carbonylgruppen enthaltende, das Epoxid verunreinigende Verbindung aus einer anderen Verbindung durch die thermische Belastung während der Destillation in Freiheit gesetzt wird.
- 10 6) Gewinnung von reinem Epoxid unter Abtrennung von Lösungsmittel und von den Carbonylverbindungen in einer einzigen Destillationskolonne (gegenüber mindestens zwei Destillationskolonnen, wie sie z.B. nach dem Verfahren gemäß DT-OS 2 454 115 zur Erzielung ähnlicher Ergebnisse erforderlich sind).
- 15

Beispiele (s. auch Fig. 1)
Beispiel 1

5 Eine ausschließlich als Glockenbodenkolonne ausgestaltete
 Destillationseinheit von 5 cm Durchmesser, deren Abtriebs-
 teil 10 praktische Böden umfaßt und deren Verstärkerteil
 insgesamt aus 25 praktischen Böden besteht, wird stündlich
 mit 250 ml 98,5 %igem Vinyloxiran (Dichte: 0,87), das 1,2 Gew.-% Carbonyl-
 verbindungen und 0,3 Gew.-% Butendiole und Butendiolmonoacetate
 sowie geringe Mengen an Wasser enthält, über Leitung (4) beaufschlagt. Dieser
 10 Produktstrom wird vor Einlauf in die Kolonne auf 65°C vor-
 gewärmt. Die Kolonne ist mit einem Umlaufverdampfer und am
 Kopf mit einem Kühler und einem Destillatbehälter ausge-
 stattet. Die 1,2 Gew.-% Carbonylverbindungen bestehen in
 15 einzelnen aus folgenden Verbindungen: 0,5 Gew.-% Crotonal-
 dehyd, 0,1 Gew.-% Acetaldehyd, 0,25 Gew.-% Methyläthylketon,
 0,08 Gew.-% Propionaldehyd und 0,27 Gew.-% Acrolein. Fünf
 praktische Böden oberhalb des Einlaufes (4) des Vinyloxirans in
 die Kolonne, also insgesamt auf Höhe des 15. praktischen Bodens,
 vom Sumpf aus gerechnet, führt man über Leitung (5) eine 35 gew.-%ige
 20 Lösung von Semicarbazid in Dioxan in einer Menge von 13,4 g
 pro Stunde in die Kolonne ein. Der Molquotient von Semicarbazid
 zu Carbonylverbindungen beträgt somit also 1,5 : 1.

Die Kolonne wird bei einem Kopfdruck von 1 bar betrieben.
 Das Rücklaufverhältnis beträgt 5 : 1, sodaß in der Stunde
 25 etwa 1,23 l Vinyloxiren über (9) wieder auf die Kolonne
 gegeben werden. Die Kopftemperatur stellt sich bei 68° bis
 69°C ein. Die Temperatur zwischen dem 13. und 14. Boden beträgt
 etwa 70 bis 72°C.

30 Aus dem Destillatbehälter entnimmt man über (10) stündlich
 214 g Vinyloxiran, das eine Reinheit von 99,95 % besitzt.
 Der Gehalt an Carbonylverbindungen liegt unter 50 ppr.

Der Vergleich der Mengenströme (4) und (10) zeigt, daß der Verlust von Vinyloxiran lediglich 0,5 % beträgt, was praktisch innerhalb der Meßgenauigkeit liegt.

Beispiel 2

- 5 Man verwendet eine Pestillationskolonne, die über die gesamte Länge einen Durchmesser von 5 cm besitzt. Der Abtriebsteil besteht aus einem mit 4 x 4 mm Glasraschigerringen gefüllten Glasschuh von 50 cm Länge, während der Verstärkerteil aus einem von 4 Glockenböden enthaltendem Rohr und
- 10 einem weiteren Rohr, das mit Edelstahl-Maschendraht ringen gefüllt ist, zusammengesetzt ist. Der Glockenbodenschuh befindet sich unmittelbar oberhalb der Einlaufstelle des Produktes. Auf diesen Schuh folgt nach oben hin der mit den Maschendraht ringen gefüllte Schuh, der eine Länge von 1,5 m
- 15 besitzt. Die Kolonne wird mit einem Fallfilmverdampfer beheizt. In die bei einem Druck von 0,015 bar betriebene Kolonne (Kopfdruck) werden stündlich 450 ml Styroloxid (Dichte: 1,06), das vor Eintritt in die Kolonne auf 70°C vorgewärmt wird, eingegeben.
- 20 Das Styroloxid besitzt eine Reinheit von 99,2 Gew.-%. Die Verunreinigungen bestehen im wesentlichen aus Aceton, Acetaldehyd und Methyläthylketon, wobei Aceton mit 0,6 Gew.-% den Hauptanteil der Carbonylgruppen enthaltenden Verunreinigungen darstellt. Neben diesen Verunreinigungen enthält das Styroloxid noch 0,12 Gew.-% Wasser.
- 25 Die Einlaufstelle einer 25 gew.-%igen Lösung von Acethydrazid in Tributylphosphat befindet sich am oberen Ende des vier Glockenböden enthaltenden Kolonnenteils. Stündlich werden von dieser Lösung 25 g in die Kolonne eingegeben.

- 21 -

Das Rücklaufverhältnis beträgt 1 : 1 und die Temperatur am Kopf der Kolonne liegt bei 71 - 72°C. Als Kopfprodukt gewinnt man in der Stunde 470 g Styroloxid, dessen Gehalt an Carbonylverbindungen unter 100 ppm liegt. Ein Verlust an Styroloxid ist nicht feststellbar.

Beispiel 3

Ein Produktstrom, der neben Benzol 32,5 Gew.-% Propylenoxid, 0,4 Gew.-% Propylenglykol, 0,1 Gew.-% Acetaldehyd, 0,05 Gew.-% Methylformiat und 0,01 Gew.-% Aceton sowie 10 0,3 Gew.-% Wasser enthält, wird in einer Menge von 500 ml pro Stunde in eine Destillationskolonne eingegeben, die insgesamt mit 45 Glockenböden ausgestattet ist. Die Beheizung der Kolonne, die einen Durchmesser von 5 cm besitzt, erfolgt mit einem Umlaufverdampfer.

15 Der Einlauf des Propylenoxid enthaltenden Stromes in die Kolonne befindet sich zwischen dem 15. und 16. Boden, vom Sumpf aus gerechnet. Zwischen dem 25. und 26. Boden erfolgt die Eingabe von stündlich 0,92 g einer 64 gew.-%igen wässrigen Lösung von Hydrazin. Somit ergibt 20 sich ein Molverhältnis von Carbonylverbindungen zu Hydrazin von 1,3 : 1.

Die Kolonne betreibt man bei einem Kopfdruck von 1,33 bar. Die Kopftemperatur beträgt 43 - 44°C, das Rücklaufverhältnis liegt bei 7 : 1. Die Kondensation der Kopfdämpfe 25 wird mit Kühlwasser vorgenommen.

Als Destillat wird der Kolonne stündlich in einer Menge von 169 ml Propylenoxid entnommen. Das gewonnene Produkt enthält weniger als 10 ppm Acetaldehyd und weniger als 200 ppm Wasser. Methylformiat und Aceton sind nicht mehr 30 nachweisbar.

- 22 -

Als Sumpfprodukt werden pro Stunde 290 g Benzol ausgetragen. Das Sumpfprodukt enthält weniger als 0,01 Gew.-% Propylenoxid.

Beispiel 4

- 5 Ein Gemisch, das neben Äthylbenzol 45,2 Gew.-% Propylenoxid, 0,08 Gew.-% Acetaldehyd, 0,01 Gew.-% Methylformiat, 0,05 Gew.-% Propionaldehyd sowie 0,5 Gew.-% Wasser und geringe Mengen an Propylenglykol enthält, wird mit einer Menge von 450 g pro Stunde in eine mit 50 Glockenböden versehene
- 10 Destillationskolonne von 5 cm Durchmesser eingegeben. Der Produktzulauf, d.h. die Eingabe der Lösung von Propylenoxid in Äthylbenzol, in die mit einem Fallfilmverdampfer beheizte Kolonne liegt in Höhe des 20. Bodens, vom Sumpf ausgerechnet. Zwischen dem 30. und 31. Boden, ebenfalls vom
- 15 Sumpf her gezählt, werden der Kolonne stündlich 17 g einer 10 Gew.-%igen Lösung von n-Butylamin in Dioxan zugeführt. Das molare Verhältnis von Amin zu Carbonylverbindungen beträgt 1,8 : 1. Die Kolonne wird bei Normaldruck betrieben. Bei einer Kopftemperatur von 34°C und einem Rücklauf-
- 20 verhältnis von etwa 6,5 : 1 fallen stündlich 244 ml Propylenoxid als Destillat an. Dieses Produkt enthält nur noch 10-15 ppm Acetaldehyd. Der Gehalt an anderen Carbonylverbindungen liegt unter 50 ppm.

Beispiel 5

- 25 Das zu reinigende 2,3-trans-Butylenoxid liegt als Lösung in tert.-Butanol vor. Der Gehalt an Epoxid beträgt 70,2 Gew.-%. Weiterhin sind in der Lösung 0,15 Gew.-% Methyläthylketon, 0,1 Gew.-% n-Butyraldehyd und 0,08 Gew.-% Propionaldehyd sowie Spuren von Acrolein und Wasser vorhanden.
- 30 Als Destillationskolonne wird eine Füllkörperkolonne von

- 23 -

- 2,5 m Länge und 4,5 cm Durchmesser verwendet, die bis auf ein 5 Glockenböden enthaltendes Mittelstück mit 4 x 4 mm Glasringen gefüllt ist. Der Einlauf des auf 55°C vorgewärmten, das 2,3-trans-Butylenoxid enthaltenden Produktstromes
- 5 liegt unterhalb des Glockenbodenschusses, während die Eingabe einer 35 gew.-%igen Lösung von Phenylhydrazin in Dioxan an dessen oberen Ende noch vor Beginn des oberen Füllkörperschusses erfolgt.
- 10 Die das Epoxid enthaltende Lösung wird in einer Menge von 350 ml pro Stunde und die Lösung von Phenylhydrazin in Dioxan in einer Menge von 9,5 g pro Stunde in die Kolonne eingegeben, so daß das Molverhältnis von Carbonylverbindungen zu Phenylhydrazin 2,2 : 1 beträgt. Die Kolonne wird unter
- 15 Normaldruck betrieben. Das Rücklaufverhältnis beträgt 5 : 1. Bei einer Kopftemperatur von 56 - 57°C erhält man als Destillat in der Stunde 237 ml 2,3-trans-Butylenoxid, das weniger als 50 ppm Carbonylverbindungen enthält. Als Sumpfprodukt wird das tert.-Butanol aus der Kolonne abgezogen.
- 20 Beispiel 6
- Das zu reinigende Epoxid ist wiederum 2,3-trans-Butylenoxid. Die verwendete Destillationskolonne besitzt die in Beispiel 5 angegebenen Abmessungen. Die Eingabe des Produkt enthaltenden Stromes erfolgt ebenfalls wieder unterhalb des die Glocken-
- 25 böden enthaltenden Kolonnenschusses. Das abzutrennende Butylenoxid liegt im benzolischer Lösung vor, die die folgende Zusammensetzung besitzt. 23,3 Gew.-% 2,3-trans-Butenoxid, 0,15 Gew.-% n-Butyraldehyd, 0,12 Gew.-% Methyläthylketon sowie 0,2 Gew.-% Diacetyl und geringe Mengen Wasser.

- 24 -

Diese Lösung wird in einer Menge von 300 g pro Stunde in die Kolonne eingefahren. Am oberen Ende des die Glockenböden enthaltenden Teils der Kolonne gibt man stündlich 1,7 ml Äthylendiamin in die Kolonne ein.

- 5 Die Kolonne wird unter Normaldruck betrieben. Bei einer Temperatur am Kopf von 57°C und einem Rücklaufverhältnis von 9 : 1 erhält man pro Stunde 68,5 g eines 2,3-Butylenoxids als Destillat, das weniger als 100 ppm Carbonylverbindungen enthält.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Epoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß man das Epoxid oder ein Epoxid enthaltendes Gemisch, das, bezogen auf das Epoxid, bis zu 2 Gew.-% 1, bis 5 C-Atome enthaltende Carbonylverbindungen enthält, in den mittleren Bereich einer Destillationseinheit einleitet, oberhalb des Zulaufs des Epoxid enthaltenden Produktstromes eine Verbindung, die ein oder mehrere unsubstituierte NH_2 -Gruppen aufweist, einleitet und oberhalb der Einleitungsstelle dieser mindestens eine NH_2 -Gruppe enthaltenden Verbindung in die Destillationskolonne das gereinigte Epoxid als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Destillationseinheit verwendet, die einen Abtriebsteil mit 1 bis 50 theoretischen Trennstufen, einen Aufkonzentrierteil mit 1 bis 70 theoretischen Trennstufen, eine Verdampfeinheit und eine Kondensationseinrichtung enthält, wobei man zwischen dem Abtriebsteil und dem Aufkonzentrierteil das Epoxid oder das Epoxid enthaltende Gemisch, und 1 bis 20 theoretische Trennstufen oberhalb davon die mindestens eine freie NH_2 -Gruppe enthaltende Verbindung einleitet und 1 bis 50 theoretische Trennstufen oberhalb der Einleitungsstelle das gereinigte Epoxid als Kopfprodukt oder in einem Seitenstrom abzieht.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Äthylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Epoxybutan, 2,3-Epoxybutan, Vinyloxiran oder Styroloxid oder ein Gemisch das eines dieser Epoxide enthält, wobei das Epoxid oder das Epoxid enthaltende Gemisch, bezogen auf das Epoxid, bis zu 2 Gew.-% 1 bis 5 C-Atome enthaltende Carbonylverbindungen enthält, einer Destillationseinheit zuführt, die aus einem Abtriebsteil mit 1 bis 20 theoretischen

- Trennstufen, einem Aufkonzentrierteil, einer Verdampfer-
einheit und einer Kondensationsvorrichtung besteht,
wobei man 1 bis 10 theoretische Trennstufen oberhalb
des Zulaufs des Epoxids oder des Epoxid enthaltenden
5 Gemisches eine Verbindung mit einer unsubstituierten
 NH_2 -Gruppe einleitet und bei einem Kopfdruck von 0,01
bis 2,5 bar und einem Verhältnis von Rücklauf auf die
Kolonne zu am Kopf entnommenem Destillat von 0,1 bis
10 : 1 das gereinigte Epoxid 5 bis 40 theoretische
Trennstufen oberhalb der Einleitungsstelle für die eine
10 NH_2 -Gruppe aufweisende Verbindung, als Kopfprodukt oder in
einem Seitenstrom abzieht.
- 4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Epoxid Propylenoxid oder Gemische einsetzt, die
Propylenoxid enthalten.
- 15 5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß der Kolonnenteil zwischen den beiden Zulaufstellen
als Bodenkolonne ausgeführt ist.
- 6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Epoxid enthaltendes Gemisch einleitet, das
20 Äthylbenzol, Methylphenylcarbinol, Toluol, Xylol, Benzol,
tert.-Butylalkohol oder Dichlorpropan enthält.
- 7) Verfahren nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß
man als Verbindung mit einer unsubstituierten NH_2 -Gruppe
ein Monoamin der Formel R-NH_2 (wobei R für einen gegebenen-
25 falls substituierten aliphatischen oder aromatischen
Rest steht), oder ein C_1 - bis C_3 -Alkyldiamin oder ein
Phenyldiamin oder ein Aminoal, oder ein Säureamid einer

Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäure, oder Harnstoff oder einen N-Alkyl oder N,N-Dialkylharnstoff, oder eine Aminocarbonsäure oder Anthranilsäure, oder Cyanamid oder Hydroxylamin einsetzt.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydrazin, Hydrazinhydrat, Monoalkylhydrazine, N,N-Dialkylhydrazine, Monoarylhidrazine, Hydrazide und/oder Hydraziniumsalze in Form einer 30 bis 70 Gew.-%igen Lösung einsetzt.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrazin oder das Hydrazinderivat in einer Menge einsetzt, daß der Molquotient von Hydrazin oder Hydrazinderivat zu Carbonylverbindung 1 bis 3 : 1 beträgt.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das abgezogene Epoxid weniger als 100 ppm Carbonylverbindungen enthält.

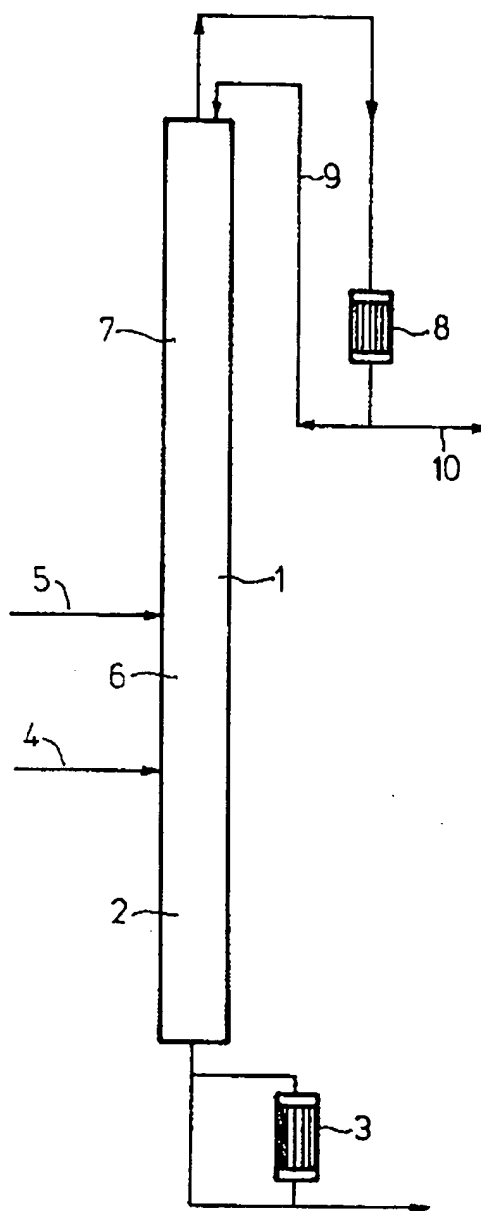


FIG. 1